

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicants: Ko et al.

Group Art Unit: [not yet assigned]

Serial No.: [not yet assigned]

Docket: 764-26 (PX1586-US/KHP)

Filed: September 2, 2003

Dated: September 2, 2003

For: PROCESS FOR POLYMER HYDROGENATION USING LITHIUM
HYDRIDE PREPARED FROM REACTOR EQUIPPED WITH
HIGH-SPEED INJECTION NOZZLE

Mail Stop Patent Application
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

Sir:

Enclosed is a certified copy of Korean Appln. No. 10-2003-0000403 filed on
January 4, 2003 and from which priority is claimed under 35 U.S.C. §119.

Respectfully submitted,



Paul J. Farrell
Registration No. 33,494
Attorney for Applicants

DILWORTH & BARRESE, LLP
333 Earle Ovington Boulevard
Uniondale, New York 11553
(516) 228-8484

PJF/JCT:mg

CERTIFICATION UNDER 37 C.F.R. § 1.10

I hereby certify that this New Application Transmittal and the documents referred to as enclosed therein are being deposited with the United States Postal Service on this date September 2, 2003 in an envelope as "Express Mail Post Office to Addressee" Mail Label Number EV 333227875 US addressed to: Mail Stop Patent Application, Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.



Jaksha C. Tomic

대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2003-0000403
Application Number

출원년월일 : 2003년 01월 04일
Date of Application JAN 04, 2003

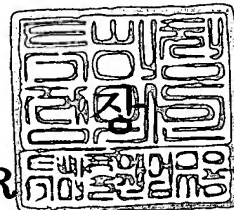
출원인 : 금호석유화학 주식회사
Applicant(s) KOREA KUMHO PETROCHEMICAL CO., LTD



2003 02 25
 년 월 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.01.04
【발명의 명칭】	고속분사 노즐 장착 반응기로부터 제조된 리튬하이드라이드를 사용한 고분자의 수첨공정
【발명의 영문명칭】	Process for polymer hydrogenation using lithium hydride made from high injection nozzle-type reactor
【출원인】	
【명칭】	금호석유화학 주식회사
【출원인코드】	1-1998-000303-2
【대리인】	
【성명】	김능균
【대리인코드】	9-1998-000109-0
【포괄위임등록번호】	1999-043126-5
【발명자】	
【성명의 국문표기】	고영훈
【성명의 영문표기】	K0,Young Hoon
【주민등록번호】	611010-1018722
【우편번호】	305-728
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 103동 1003호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김후채
【성명의 영문표기】	KIM,Hoo Chae
【주민등록번호】	640314-1551010
【우편번호】	305-345
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 대림두레아파트 101동 1306호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김재윤
【성명의 영문표기】	KIM,Jae Yun
【주민등록번호】	680713-1063624

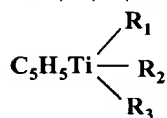
【우편번호】	305-720
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 대림두레아파트 105동 102호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	황진만
【성명의 영문표기】	HWANG, Jin Man
【주민등록번호】	681001-1068744
【우편번호】	138-768
【주소】	서울특별시 송파구 문정2동 헤미리2단지 208동 1201호
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 김능균 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	4 면 4,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	7 항 333,000 원
【합계】	366,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 탄화수소 용매에서 적어도 하나의 공역디엔을 유기 알칼리 금속 중합개시제로 단독중합 또는 공중합하여 리빙중합체를 생성하고, 리빙중합체의 활성말단을 말단변성체를 첨가하여 실활시킨 후, 적어도 하나의 다음 화학식 1로 표시되는 유기티타늄 화합물과 리튬하이드라이드를 사용하여 공역디엔 중합체를 선택적으로 수소화하는 고분자의 수첨공정에 관한 것으로서, 리튬하이드라이드로서 고속분사노즐 장착 반응기에서 제조하여 입자경이 잘 조절된 고효성의 리튬하이드라이드를 사용함으로써 안정적인 수첨 반응속도 및 수첨 재현성을 얻을 수 있으면서 특히 다양한 분자량을 갖는 공역디엔 중합체의 수첨에서 리튬/티타늄 몰비를 정량적으로 조절하여 고효성의 수첨활성을 유지하도록 할 수 있는 고분자의 수첨 공정을 제공한다.

【화학식 1】



상기 식에서 R₁은 시클로펜타디에닐기, C₁~C₈ 알콕시기, C₆~C₂₀ 아릴옥시기, 할로젠기로 구성된 군으로부터 선택된 것이며, R₂ 및 R₃은 서로 같거나 다른 것으로, 할로젠기, C₁~C₈ 알킬기 및 알콕시기, C₆~C₂₀ 아릴알킬 및 아릴옥시기, C₇~C₂₀ 알콕시아릴, 카르보닐기로 구성된 군으로부터 선택된 것이다.

【명세서】

【발명의 명칭】

고속분사 노즐 장착 반응기로부터 제조된 리튬하이드라이드를 사용한 고분자의 수첨 공정{Process for polymer hydrogenation using lithium hydride made from high injection nozzle-type reactor}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <1> 본 발명은 유기 티타늄 수첨촉매를 사용하여 공역디엔 중합체 또는 공역디엔을 포함하는 공중합체의 공역디엔 단위의 불포화 이중결합을 선택적으로 수첨하는 방법에 있어서 고속분사노즐 장착 반응기에서 제조한 고효성의 리튬하이드라이드를 조촉매로 사용하는 고분자의 수첨공정에 관한 것이다.
- <2> 공역디엔 중합체의 불포화 이중결합을 수첨 또는 선택적으로 수첨하는 몇 가지 방법이 보고되어져 있는 바, 예를 들면 미합중국 특허 제3,494,942호; 제3,634,594호; 제3,670,054호; 및 제3,700,633호 등에는 에틸렌성 불포화 이중결합을 함유하는 중합체 및 방향족과 에틸렌성 불포화 이중결합을 갖는 중합체를 수첨 또는 선택적으로 수첨하기 위해 선행기술에 공지된 적합한 촉매, 특히 VIII족 금속을 함유하는 촉매 또는 촉매전구 물질을 사용하는 방법에 대해 기술되어 있다.
- <3> 상기 기술된 방법에서, 촉매는 VIII족 금속, 특히 니켈 또는 코발트 화합물을 알루미늄 알킬과 같은 적합한 환원제와 조합하여 제조된 것이다. 여기서, 알루미늄 알킬이

바람직한 환원제이나, 이외에도 원소 주기율표의 I-A, II-A 및 III-B족 금속, 특히 리튬, 마그네슘 및 알루미늄 알킬 또는 수소화물이 효과적인 환원제라고 선행기술에 공지되어 있다. 이때, I-A, II-A 및 III-B족 금속과 VIII족 금속은 0.1:1~20:1몰비, 바람직하게는 1:1~10:1몰비의 범위에서 조합된다.

<4> 상기 언급된 기술들에 제시된 바와 같이 수침 촉매는 일반적으로 촉매가 수침 반응기로 공급되기 전에 20~60℃ 범위 내의 온도에서 적합한 용매 또는 희석제 내에서 VIII족 금속화합물과 환원제와 조합하여 제조된다.

<5> 미합중국 특허 제4,501,857호에는 적어도 하나의 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 화합물 및 적어도 하나의 알킬 리튬화합물의 존재 하에 공역디엔 중합체를 수침함으로써, 상기 중합체내 이중결합을 선택적으로 수침할 수 있음을 밝혔다.

<6> 그리고, 미합중국 특허 제4,980,421호에는 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 화합물을 적당한 조합비의 알콕시 리튬화합물과 직접 첨가하여 사용하거나, 유기리튬화합물로서 알콜성 또는 페놀성 화합물과 반응혼합물로서 첨가될 수 있는 알콕시 리튬화합물과 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 화합물을 조합하여 사용함으로써 유사 수침 활성을 갖게 할 수 있음을 밝혔다. 여기서의 촉매가 수침 중합체의 안정성에 역으로 영향을 주지 않을 만큼 소량 사용하더라도 효과적인 만큼 활성이고, 탈회 단계를 요하지 않는 것으로 언급되었다.

<7> 미합중국 특허 제4,673,714호에서는 비스(시클로펜타디에닐)티타늄화합물이 바람직하게 공역디엔의 이중결합을 수침하며, 이때 알킬리튬의 사용을 요하지 않음을 밝혔다. 이러한 티타늄화합물의 구체적인 예는 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 디아릴 화합물이며, 알킬 리튬화합물을 사용하지 않는 것을 이 촉매 시스템의 장점으로 언급하였다.

- <8> 미합중국 특허 제 5,583,185호에는 균일계 촉매로서 $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PhOR})_2$ (단, 여기서 Cp는 시클로펜타디에닐이며, OR은 탄소원자수 1~4인 알콕시화합물이다.) 또는 Cp_2TiR_2 (단, 여기서 R은 CH_2PPh_2 이다)를 사용하고 유기 알칼리금속 중합개시제를 사용하여 리빙중합체 내의 공역디엔 단위의 이중결합을 수첨하는 방법에 대해 기술되어 있다.
- <9> 그리고, 미합중국 특허 제5,039,755호에는 적합한 용매에서 공역디엔 단량체를 유기알칼리 금속 중합개시제로 중합 또는 공중합하여 리빙중합체(living polymer)를 생성시키는 것을 포함하는 공역디엔 중합체의 수첨 방법에 대해 제시되어 있다. 이때, 생성된 리빙중합체는 수소의 첨가로 중합이 종결된다. 종결된 중합체의 공역디엔 단위에서 이중결합의 선택적 수첨은 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiR}_1\text{R}_2$ (여기서 R_1 및 R_2 는 동일하거나 상이하고, 할로젠기, $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ 알킬 및 알콕시기, $\text{C}_6\sim\text{C}_8$ 아릴옥시기, 아릴알킬, 시클로알킬기, 실릴기 및 카르보닐기로 구성된 군으로부터 선택된 것이다.) 촉매 존재 하에서 수행되었다. 수첨단계는 알킬리튬 및 알콕시 리튬 화합물의 부재 하에 수행된다. 이 특허기술로부터 미합중국 특허 제5,132,372호, 제5,206,307호에서는 수첨 단계에서 수첨반응을 향상시키는 촉진제로서 알킬벤조에이트의 사용함을 언급하고 있다.
- <10> 또한 대한민국 특허 제267,080호에서는 적어도 하나의 공역디엔을 유기 알칼리금속을 개시제로 하여 단독중합 또는 공중합하여 리빙중합체를 만들고 형성된 리빙중합체를 말단 변성제로 처리하여 말단의 리빙 상태를 실활시킨 다음 말단 처리된 고분자에 리튬 하이드라이드와 모노시클로펜타디에닐 티타늄화합물을 수소와 함께 가하여 선택적으로 공역디엔을 수첨시키는 방법을 제시하였다.
- <11> 그런데, 상기와 같은 기술들, 특히 미합중국 특허 제 5,039,755호, 제 5,132,372호, 제 5,206,307호 및 대한민국 특허 제26708호 등에 기술된 바와 같은 수첨방법에 있어

서 환원제로 사용되는 리튬하이드라이드를 기존의 일반적인 배치 반응기에서 첨가하는 방법은 알킬 리튬의 혼합용기에 스파저를 통해 수소기체를 첨가함으로써 진행되는데, 반응시간을 단축시키기 위해서는 교반속도를 1000회/분 이상으로 격렬히 교반시켜야 하며, 반응의 규모가 커짐에 따라서 반응의 종결점이 길어지며, 입자경이 증가하여 환원제로서의 활성이 급격히 저하하는 경향을 나타낸다. 따라서 기존의 배치 반응기를 사용해서는 고효율이며 입자경이 정밀하게 조절된 리튬하이드라이드를 제조하는 것이 상업화 공정 규모로 실현되기에는 어려운 단점을 가진다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

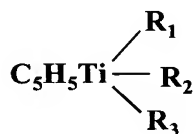
<12> 이에, 본 발명자들은 상기 미합중국 특허 제 5,039,755호, 제 5,132,372호, 제 5,206,307호 및 대한민국 특허 제267,080호 등에 기술된 바와 같은 수첨방법을 대량생산에 적용하는 데 있어서의 문제점을 개선하기 위해 연구노력하던 중, 중합체의 수첨 공정에서 주촉매의 환원제로서 사용되는 리튬하이드라이드를 제조함에 있어서 고속분사노즐 장착 반응기에서 고속분사노즐을 통해 수소를 첨가하여 알킬 리튬과 반응시켜 정밀 제어된 입자경을 갖는 고효율의 리튬하이드라이드를 사용한 결과, 안정적인 수첨반응속도 및 수첨 재현성을 얻을 수 있으며, 기존의 방법인 리빙중합체의 활성말단 또는 알킬리튬의 활성을 수소로 처리하는 공정에서의 고압 및 고속교반에 따른 비경제성 및 장시간의 반응공정 등의 비효율성을 개선할 수 있으면서 특히 다양한 분자량을 갖는 공역디엔 중합체의 수첨에서 리튬/티타늄 몰비를 정량적으로 조절하여 고효율의 수첨활성을 유지하는 장점을 가짐을 알게되어 본 발명을 완성하게 되었다.

<13> 따라서, 본 발명의 목적은 고속분사노즐 장착 반응기로부터 입자경을 정밀 제어하여 얻어진 고효성의 리튬하이드라이드를 주축매의 환원제로 사용함으로써 안정적인 수첨 반응속도 및 수첨 재현성을 얻을 수 있으며, 기존의 방법인 리빙중합체의 활성말단 또는 알킬리튬의 활성을 수소로 처리하는 공정에서의 고압 및 고속교반에 따른 비경제성 및 장시간의 반응공정 등의 비효율성을 개선할 수 있으면서, 다양한 분자량을 갖는 공역디엔 중합체의 수첨에서 리튬/티타늄 물비를 정량적으로 조절할 수 있게 되어 고효성의 수첨활성을 유지할 수 있는 고분자의 수첨방법을 제공하는 데 있다.

<14> 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 고분자의 수첨방법은 탄화수소 용매에서 적어도 하나의 공역디엔을 유기 알칼리 금속 중합개시제로 중합 또는 공중합하여 리빙중합체를 생성하고, 리빙중합체의 활성말단을 말단변성체를 첨가하여 실패시킨 후, 적어도 하나의 다음 화학식 1로 표시되는 유기티타늄 화합물과 리튬하이드라이드를 사용하여 공역디엔 중합체를 선택적으로 수소화하는 공정을 대량생산 공정에 적용함에 있어서, 상기 리튬하이드라이드로는 고속분사 노즐 장착 반응기로부터 입자경을 정밀 제어하여 얻어진 고효성 리튬하이드라이드를 사용하는 것을 그 특징으로 한다.

<15> 화학식 1

<16>



<17> 상기 식에서 R₁은 시클로펜타디에닐기, C₁~C₈ 알콕시기, C₆~C₂₀ 아릴옥시기, 할로젠기로 구성된 군으로부터 선택된 것이며, R₂ 및 R₃은 서로 같거나 다른 것으로, 할로

젠기, $C_1 \sim C_8$ 알킬기 및 알콕시기, $C_6 \sim C_{20}$ 아릴알킬 및 아릴옥시기,
 $C_7 \sim C_{20}$ 알콕시아릴, 카르보닐기로 구성된 군으로부터 선택된 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

- <18> 이와같은 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.
- <19> 본 발명의 수첨공정은 기 개시된 바와 같이 상기 화학식 1로 표시되는 유기티타늄 화합물을 주촉매로 사용하고 조촉매로서 리튬하이드라이드를 사용하여 공역디엔 중합체를 선택적으로 수소화하는 방법에 따른다. 다만, 조촉매로서 사용되는 리튬하이드라이드로서 입자경이 정밀 제어된 고효성의 리튬하이드라이드를 사용한다.
- <20> 구체적인 수첨공정의 단계를 살펴보면, 먼저 잘 알려진 바와 같이 하나 이상의 폴리올레핀, 특히 디올레핀을 단독 중합하거나, 하나 이상의 알케닐 방향족 탄화수소 단량체와 공중합하여 에틸렌성 불포화 이중결합 및 방향족 불포화 이중결합을 함유하는 중합체를 제조한다.
- <21> 공중합체는 선형, 성상 또는 방사상 뿐만 아니라 랜덤, 테이퍼드, 블록 또는 이들의 조합일 수 있다.
- <22> 에틸렌성 불포화 이중결합 또는 방향족 및 에틸렌성 불포화 이중결합 둘 다를 함유하는 공중합체는 유기리튬 화합물과 같은 음이온성 개시제 또는 중합촉매를 사용하여 제조될 수 있다. 상기 중합체 제조 시 그 방법은 통상의 방법, 즉 벌크, 용액 또는 유탁액 기술을 사용할 수 있다.

- <23> 여기서, 음이온형으로 중합될 수 있는 공역디엔은 1,3-부타디엔, 이소프렌, 피페릴렌, 페닐부타디엔, 3, 4-디메틸-1, 3-헥사디엔, 4, 5-디에틸-1, 3-옥타디엔 등과 같은 4~12개의 탄소원자를 함유한 공역디엔계 화합물을 사용할 수 있고, 바람직하기로는 탄소원자수 4~9인 공역 디올레핀을 사용하는 것이다.
- <24> 그리고, 상기 공역디엔계 화합물과 공중합이 가능한 알케닐 방향족 탄화수소는 스티렌, 각종 알킬기로 치환된 스티렌, 알콕시기로 치환된 스티렌, 2-비닐 피리딘, 4-비닐 피리딘, 비닐 나프탈렌, 알킬기로 치환된 비닐 나프탈렌 등과 같은 비닐 아릴 화합물을 포함한다.
- <25> 그 다음, 형성된 리빙중합체를 동일 당량의 말단 변성물질을 사용하여 말단을 비활성시키는 바, 이 때 말단 변성물질로는 아민류, 알콜류, 에스테르류, 케톤류, 할로젠류 화합물 중에서 선택하여 사용할 수 있다. 보다 구체적으로는 벤질클로라이드, 벤질브로마이드, 벤질아이오다이드, 메틸클로라이드, 메틸브로마이드, 메틸아이오다이드, 에틸클로라이드, 에틸브로마이드, 에틸아이오다이드, 부틸클로라이드, 부틸브로마이드, 부틸아이오다이드, 아세톤, 메틸이소부틸케톤, 디페닐케톤, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알콜, 부탄올, 페놀, 크레졸, 2,6-디-t-부틸 4-메틸 페놀, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 트리메틸실릴플로라이드, 트리메틸실릴클로라이드, 트리메틸실릴브로마이드, 트리메틸실릴아이오다이드, 트리에틸실릴플로라이드, 트리에틸실릴클로라이드, 트리에틸실릴브로마이드, 트리에틸실릴아이오다이드, 트리부틸실릴플로라이드, 트리부틸실릴클로라이드, 트리부틸실릴브로마이드, 트리부틸실릴아이오다이드, 트리페닐실릴플로라이드, 트리페닐실릴클로라이드, 트리페닐실릴브로마이드, 트리페닐실릴아이오다이드에서 선택된 것이다.

- <26> 본 발명의 수첨 반응은 불활성 용매 중에서 공역디엔을 중합하여 얻어진 중합체를 사용하여 수행된다.
- <27> 여기서, 불활성 용매란 중합이나 수첨 반응의 어떠한 반응물과도 반응하지 않는 탄화수소 용매를 의미하며, 적합한 탄화수소 용매로는 n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄 등의 지방족 탄화수소류; 시클로헥산, 시클로헵탄과 같은 지방족 고리 탄화수소류; 및 디에틸에테르, 테트라하이드로퓨란과 같은 에테르류를 들 수 있으며, 이들 중에서 선택하여 단독 또는 혼합 사용할 수 있다.
- <28> 또한 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠과 같은 방향족 탄화수소도 선택된 수첨 반응 조건 하에서 방향족성 이중결합에 수소가 첨가되지 않는 범위 내에서 사용이 가능하다.
- <29> 상기와 같이 말단변성체를 첨가하여 리빙중합체의 활성말단을 실활시킨 다음, 상기 화학식 1로 표시되는 유기티타늄 화합물과 고속분사노즐 장착 반응기를 사용하여 입자경을 정밀 제어하여 얻어진 고효성 리튬하이드라이드를 사용하여 공역디엔 중합체를 선택적으로 수소화한다.
- <30> 이때, 고속분사노즐 장착 반응기를 사용하여 입자경을 정밀 제어하여 고효성의 리튬하이드라이드를 제조하는 공정은 알킬 리튬에 수소를 첨가하는 반응으로 이루어진다.
- <31> 기존의 일반적인 배치 반응기는 상술한 바와 같이 알킬 리튬의 혼합용기에 스파저를 통해 수소기체를 첨가함으로써 진행되는데 반응시간을 단축시키기 위해서는 교반속도를 1000회/분 이상으로 격렬히 교반시켜야 하며, 반응의 규모가 커짐에 따라서 반응의 종결점이 길어지며, 입자경이 증가하여 환원제로서의 활성이 급격히 저하하는 경향을 나타낸다. 따라서 기존의 배치반응기를 사용하여 고효성이며 입자경이 정밀하게 조절된 리

튴하이드라이드를 상업화 공정 규모로 제조하기는 실질적으로 어렵다. 이러한 형태의 기체-액체 반응공정은 주로 기체 접촉장치의 효율, 기체용해도 및 온도에 따라 결정되는 바, 본 발명에서는 이의 효율적인 장치로서 고속분사노즐을 장착한 반응기를 사용하여 알킬 리튴에 수소 첨가시 고속분사노즐을 통해 수소를 첨가함으로써 리튴하이드라이드의 입자경을 수 나노미터에서 2000나노미터 이내로 조절할 수 있으며, 바람직하게는 수 나노미터에서 500나노미터 이내의 입자경을 갖도록 조절할 수 있다. 또한 본 발명에서와 같이 고속분사노즐 장착 반응기를 사용하는 경우 상업적 규모의 제조에 있어서도 리튴하이드라이드의 입자경 및 활성에 영향을 주지 않는 것이 장점이다. 이때 고속분사노즐 장착 반응기의 반응조건은 반응온도 0℃ 내지 30℃ 이내, 수소압력은 0 내지 50 kgf/cm² 범위에서 진행되는데 바람직하게는 5 내지 20 kgf/cm² 범위가 적당하다.

<32> 알킬 리튴과 수소의 첨가 반응은 알킬리튴의 반응성을 향상시키기 위해 루이스 염기를 추가로 첨가해 주어야 하는데, 이때 사용되는 루이스 염기는 디에틸에테르, 테트라하이드로퓨란과 같은 에테르류이며, 루이스 염기의 양은 알킬 리튴의 몰수에 대해 2배 내지 20배 범위에서 결정할 수 있다. 루이스 염기의 몰 수가 알킬 리튴의 2배 미만일 경우는 반응 활성이 저하되어 반응 종결점에 이르기까지 많은 시간이 필요하여 비경제적이며, 20배 이상일 경우는 불필요한 고가의 에테르류를 사용함으로써 비경제적이며 또한 부반응을 일으킬 수 있다.

<33> 본 발명의 수첨 반응에서 사용되는 촉매는 상기 화학식 1로 표시되는 유기티타늄 화합물로서, 비스시클로펜타디에닐티타늄 화합물과 모노시클로펜타디에닐 티타늄화합물을 적합한 용매에 녹인 후 또는 현탁 상태에서 사용한다.

<34> 상기 화학식 1로 표시되는 촉매의 구체적인 유기티타늄화합물에 있어서, 비스시클로펜타디에닐티타늄화합물로서는 비스시클로펜타디에닐티타늄디플루오라이드, 비스시클로펜타디에닐티타늄디클로라이드, 비스시클로펜타디에닐티타늄디브로마이드, 비스시클로펜타디에닐티타늄디아यो다이드, 비스시클로펜타디에닐티타늄 디카르보닐, 비스시클로펜타디에닐티타늄 디메틸, 비스시클로펜타디에닐티타늄 디에틸, 비스시클로펜타디에닐티타늄 디부틸, 비스시클로펜타디에닐티타늄 디벤질, 비스시클로펜타디에닐티타늄 디헥실 또는 이들의 혼합물을 들 수 있으며; 모노시클로펜타디에닐티타늄화합물로서는 모노시클로펜타디에닐(2,6-디-t-부틸-4-메틸페녹시)티타늄 디플루오라이드, 모노시클로펜타디에닐(2,6-디-t-부틸-4-메틸페녹시)티타늄 디클로라이드, 모노시클로펜타디에닐((2,6-디-t-부틸-4-메틸페녹시)티타늄 디브로마이드, 모노시클로펜타디에닐(2,6-디-t-부틸-4-메틸페녹시)티타늄 디아이오다이드, 모노시클로펜타디에닐(2,6-디-t-부틸페녹시)티타늄 디클로라이드, 모노시클로펜타디에닐(2-t-부틸-4-메틸페녹시)티타늄 디클로라이드에서 선택된 것이며, 단독 또는 혼합으로 사용될 수 있다.

<35> 이와 같은 수첨 촉매의 사용량은 중합체 100g 당 0.01~20mmol이 적당하며, 더욱 바람직하게는 중합체 100g 당 0.05~2mmol이 적절하다.

<36> 통상 상기한 리튬하이드라이드와 수첨촉매의 몰비는 2:1~30:1인 것이 바람직하다.

<37> 상기의 수첨 촉매로부터 분자량 500~1,000,000인 공역디엔 중합체 또는 공역디엔과 공중합이 가능한 비닐치환 방향족 모노머와의 공중합체와 랜덤 또는 블록공중합체의 공역디엔 단위의 불포화 이중결합에의 수소 첨가가 가능하다.

<38> 본 발명의 수첨 반응은 용매에 대해 중합체의 농도가 1~50중량%, 바람직하게는 5~25중량%에서 수행된다.

- <39> 한편, 본 발명의 수첨 반응은 중합체 용액을 수소나 불활성 기체 분위기 하에서 일정온도로 유지한 후, 교반 또는 미교반 상태에서 수첨 촉매를 첨가하고, 그 다음 수소가스를 일정 압력으로 주입함으로써 수행된다.
- <40> 불활성 기체는 헬륨, 질소 및 아르곤 등으로서, 수첨 반응의 어떠한 반응물과도 반응하지 않는 가스를 의미하며, 공기나 산소는 수첨 촉매를 산화 또는 분해시켜 촉매의 활성저하를 초래하므로 바람직하지 않다.
- <41> 수첨 반응은 일반적으로 0~150℃의 온도범위에서 수행된다. 만일, 그 온도가 0℃보다 낮으면 촉매의 활성이 저하되고, 동시에 수소 첨가속도도 떨어져 다량의 촉매를 필요로 하게 되므로 경제적이지 못할 뿐만 아니라, 수첨된 중합체의 불용화로 중합체가 석출되기 쉽다. 반면, 그 반응온도가 150℃보다 높으면 촉매종의 변종 발생과 분해를 초래하여 중합체의 겔화나 분해를 유발시키기 쉽고 또한 방향족성 이중결합에 수첨이 일어나기 쉽게 되어 수소 첨가의 선택성이 저하되는 경향이 있다. 더 바람직하게는 반응온도가 50~140℃인 것이다.
- <42> 또한, 수첨 반응에 사용되는 수소의 압력은 특별히 제한된 것은 아니나, 1~100 kgf/cm²가 적합하다. 만일, 수소 압력이 1 kgf/cm² 미만에서는 수첨 속도가 느려지고, 100 kgf/cm²를 초과한 압력에서는 실질적으로 불필요한 부반응인 겔화가 초래되므로 좋지 않다. 더 바람직하게는 수소압력이 2~30 kgf/cm²으로서, 촉매 첨가량 등 수첨 조건과의 관계에서 최적 수소압력이 선택되는 바, 실질적으로 수첨 촉매량이 적을 때는 수소압력을 고압을 택하는 것이 바람직하다.
- <43> 그리고, 본 발명의 수첨 반응시간은 통상 수분 내지 1440분이다. 더 바람직하게는 30분 내지 360분이 적당하다. 다른 수첨 반응조건의 선택에 있어서 수첨 반응시간은 상

기 범위 내에서 적절히 선택하여 실시된다. 본 발명의 수첨 반응은 배치식, 연속식 등 어떠한 방법을 사용해도 무방하다.

<44> 수첨 반응의 진행은 수소 흡수량을 추적하는 것으로 파악할 수 있다.

<45> 본 발명에 있어서, 중합체의 공역디엔 단위의 불포화 이중결합이 50%이상 바람직하게는 90%이상 수첨되는 수첨중합체를 얻는 것이 가능하다. 더욱 바람직하게는 공역디엔과 비닐치환 방향족 탄화수소와의 공중합체를 수첨하는 경우 공역디엔 단위의 불포화 이중결합의 수첨율이 90%이상인 동시에 방향족성 이중결합의 수첨율이 5%미만으로 공역디엔 단위의 불포화 이중결합을 선택적으로 수첨된 공중합체를 얻는 것이 가능하다.

<46> 본 발명에서는 고속분사노즐 장착 반응기로부터 입자경을 정밀 제어하여 얻어진 고효율의 리튬하이드라이드의 사용으로 상대적으로 빠른 수첨 반응속도를 얻을 수 있으며 또한 탁월한 반응 재현성을 보이며, 기존의 방법인 리빙중합체의 활성말단 또는 알킬리튬의 활성을 수소로 처리하는 공정에서의 고압 및 고속교반에 따른 비경제성 및 장시간의 반응공정 등의 비효율성을 개선하는 효과를 제공한다.

<47> 이하, 본 발명을 실시예에 의거하여 상세하게 설명하면 다음과 같은 바, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

<48> 제조예 1: 고속분사노즐 장착 반응기로부터 고효율 리튬하이드라이드(LiH)의 합성

<49> 15ℓ의 고속분사노즐이 장착된 루-프형 반응기 안에 불활성 기체 분위기에서 시클로헥산 8,900g과 980g의 n-부틸리튬 용액(2M 시클로헥산 용액)을 넣고 2,160g의 테트라하이드로퓨란을 가했다. 반응기의 온도를 상온(30℃ 이내)으로 유지하면서 고속분사노즐

을 통해 기체상태의 수소를 가하여 10 kgf/cm²의 압력을 유지하면서 1시간 동안 반응을 진행하였다. 혼합 용액은 하얀 색의 현탁액으로 변하는데 반응의 종말점은 용액의 일부를 취하여 스티렌 모노머와 반응시켜 색깔변화가 없는 것을 육안으로 확인하였다. 만일 미반응 알킬 리튬이 용액 중에 남아 있으면 스티렌 모노머의 중합반응을 진행시켜 노란색을 띤다. 반응 1시간 후 반응의 종말점에 도달한 것을 스티렌 테스트를 통해 확인하였다. 반응이 끝난 혼합용액은 입도분석기(particle size analyzer)를 통해 입자경을 분석하였다.

<50> 입도분석기를 통해 분석된 리튬하이드라이드의 입자경은 z-평균값으로 283 nm 이었다.

<51> 제조예 2: 배치(batch)반응기로부터 리튬하이드라이드(LiH)의 합성.

<52> 15 l 의 오토클레이브 반응기 안에 불활성 기체 분위기에서 시클로헥산 8,900g과 980g의 n-부틸리튬 용액(2M 시클로헥산 용액)을 넣고 2,160g의 테트라하이드로퓨란을 가한 후 반응기의 온도를 상온으로 유지하면서 교반기를 1,000rpm으로 회전시키면서 기체상태의 수소를 가하여 10 kgf/cm²의 압력을 유지하면서 1시간 동안 반응시킨 후 반응의 종말점을 확인하기 위해 용액의 일부를 취하여 스티렌 모노머와 반응시켜 용액의 색깔이 노란 색이 됨을 육안으로 확인하였다. 이 색깔의 변화는 미반응 알킬 리튬이 용액 중에 남아 있어서 스티렌 모노머의 중합반응을 진행시켜 스티릴 리튬의 색이 노란 색이기 때문에 나타난다. 따라서 1시간의 반응을 더 진행시킨 후에 스티렌모노머와의 반응을 통해 여전히 노란색을 띤 것을 확인 한 후 다시 2시간을 반응시켜 반응 종말점에 도달했다. 반응이 끝난 혼합용액은 입도분석기(particle size analyzer)를 통해 입자경을 분석하였다.

<53> 입도분석기를 통해 분석된 리튬하이드라이드의 입자경은 z-평균값으로 3,987 nm이었다.

<54> 제조예 3: 고체상태의 상업용 리튬하이드라이드

<55> 파우더 형태로 30 mesh인 상업적으로 이용 가능한 리튬하이드라이드 파우더를 시클로헥산에 넣어 현탁액으로 사용하였다.

<56> 제조예 4: 저점도 스티렌-부타디엔-스티렌형 블록 공중합체 합성

<57> 10 l의 오토클레이브 반응기 중에 시클로헥산 4,800g을 넣고 테트라하이드로퓨란 11g, 스티렌 모노머 124g 및 n-부틸리튬 16mmol을 주입한 후 30분간 중합한 다음, 1,3-부타디엔 모노머 552g을 반응기 내로 주입하여 1시간동안 중합시켰다. 마지막으로 스티렌 모노머 124g을 첨가하고 30분 동안 중합하였다. 제조된 리빙중합체는 중합개시제인 n-부틸리튬과 동물의 트리메틸실릴클로라이드를 첨가하여 리빙 말단을 실활시켰다. 이렇게 얻어진 고분자는 결합 스티렌 함유율 31.0%, 부타디엔 단위의 1,2-비닐 결합 함유율 38.5%, 수평균 분자량 약 50,000인 스티렌-부타디엔-스티렌형 블록 공중합체이다.

<58> 제조예 5: 중점도 스티렌-부타디엔-스티렌형 블록 공중합체 합성

<59> 10 l의 오토클레이브 반응기 중에 시클로헥산 4,800g을 넣고 테트라하이드로퓨란 11g, 스티렌모노머 120g 및 n-부틸리튬 13mmol을 주입한 후 30분간 중합한 다음, 1,3-부타디엔 모노머 560g을 반응기 내로 주입하여 1시간 동안 중합시켰다. 마지막으로 스티렌 모노머 120g을 첨가하고 30분 동안 중합하였다. 제조된 리빙중합체는 중합개시제인 n-부틸리튬과 동물의 트리메틸실릴클로라이드를 첨가하여 리빙 말단을 실활시켰다. 이렇

게 얻어진 고분자는 결합 스티렌 함유율 29.6%, 부타디엔 단위의 1,2-비닐 결합 함유율 40.5%, 수평균 분자량 약 65,000인 스티렌-부타디엔-스티렌형 블록 공중합체이다.

<60> 제조예 6: 고점도 스티렌-부타디엔-스티렌형 블록 공중합체 합성

<61> 10 l 의 오토클레이브 반응기 중에 시클로헥산 5,600g을 넣고 테트라하이드로퓨란 11g, 스티렌모노머 116g 및 n-부틸리튬 4.5mmol을 주입한 후 30분간 중합한 다음, 1,3-부타디엔 모노머 469g을 반응기 내로 주입하여 1시간동안 중합시켰다. 마지막으로 스티렌 모노머 115g을 첨가하고 30분 동안 중합하였다. 제조된 리빙중합체는 중합개시제인 n-부틸리튬과 동물의 트리메틸실릴클로라이드를 첨가하여 리빙 말단을 실활시켰다. 이렇게 얻어진 고분자는 결합 스티렌 함유율 33.0%, 부타디엔 단위의 1,2-비닐 결합 함유율 39.5%, 수평균 분자량 약 160,000인 스티렌-부타디엔-스티렌형 블록 공중합체이다.

<62> 제조예 7: 스티렌-부타디엔 랜덤 공중합체 합성

<63> 10 l 의 오토클레이브 반응기 중에 시클로헥산 4800g을 넣고 테트라하이드로퓨란 100g, 스티렌모노머 105g 및 부타디엔 모노머 696g을 넣은 후 n-부틸리튬 8.0mmol을 첨가하여 1시간 동안 중합하였다. 제조된 리빙중합체는 중합개시제인 n-부틸리튬과 동물의 트리메틸실릴클로라이드를 첨가하여 리빙 말단을 실활시켰다. 이렇게 얻어진 고분자는 결합 스티렌 함유율 13.3%, 부타디엔 단위의 1,2-비닐 결합 함유율 57%, 수평균 분자량 약 100,000인 스티렌-부타디엔 랜덤 공중합체이다.

<64> 제조예 8: 부타디엔 단독중합체 합성

<65> 10 l 의 오토클레이브 반응기 중에 시클로헥산 4,800g을 넣고 부타디엔 모노머 800g을 넣은 후 n-부틸리튬 8.2mmol을 첨가하여 2시간동안 중합하였다. 제조된 리빙중합체는

중합개시제인 n-부틸리튬과 동물의 트리메틸실릴클로라이드를 첨가하여 리빙 말단을 실험시켰다. 이렇게 얻어진 고분자는 부타디엔 단위의 1,2-비닐 결합 함유율 10%, 시스 결합 함유율 35%, 수평균 분자량 약 98,000인 부타디엔 단독중합체이다.

<66> 실시예 1~5

<67> 상기 제조예 4 내지 8로부터 얻어진 각각의 중합체 400g을 포함하는 중합체 용액 2,800g을 5ℓ 오토클레이브 반응기에 넣고 반응기 내부를 수소가스로 치환하였다. 여기에 상기 제조예 1로부터 얻어진 고효율 리튬하이드라이드 용액을 LiH/Ti 몰비가 15/1이 되도록 주입한 다음 80℃로 가열하였다. 그 다음 주축매로서 중합체 100g당 0.2mmol의 모노시클로펜타디에닐티타늄(2,6-디-t-부틸-4-메틸페녹시)디클로라이드를 중합체 용액에 첨가하였다. 400rpm(분당회전수)으로 교반시키면서 반응기를 10 kgf/cm²의 수소로 가압하여 수첨 반응을 180분 동안 계속하도록 하였다. 반응 종료후 반응기를 냉각시키고 압력을 상압으로 낮춘 후 반응용액을 메탄올에 투입하여 고분자를 침전시켰다.

<68> 얻어진 수첨된 폴리머의 ¹H-NMR 분석결과, 최종 수첨율에 있어서 부타디엔 단위의 수첨율 및 스티렌 단위의 수소 첨가율을 다음 표 1에 나타내었다.

<69>

【표 1】

실시예	1	2	3	4	5
중합체	제조예4	제조예5	제조예6	제조예7	제조예8
LiH	제조예 1				
주촉매	모노시클로펜타디에닐티타늄(2,6-디-t-부틸-4-메틸페녹시)디클로라이드				
반응 60분 후 부타디엔 단위의 수첨율(%)	99	99	98	98	98
반응 120분 후 부타디엔 단위의 수첨율(%)	99	99	98	98	99
반응 180분 후 부타디엔 단위의 수첨율(%)	99	99	99	98	99
스티렌 단위의 수첨율(%)	<1	<1	<1	<1	<1

<70> 비교예 1~5

<71> 상기 제조예 4에서 6으로부터 얻어진 각각의 중합체를 사용하되 조촉매로서 제조예 2, 3에서 얻어진 리튬하이드라이드를 사용하는 것 이외에는 상기 실시예와 같은 방법으로 수첨반응을 실시하였다. 그 결과를 표 2에 나타내었다.

<72>

【표 2】

비교예	1	2	3	4	5
중합체	제조예4	제조예5	제조예6	제조예4	제조예5
LiH	제조예 2			제조예3	
주촉매	모노시클로펜타디에닐티타늄(2,6-디-t-부틸-4-메틸페 녹시)디클로라이드				
반응 60분 후 부타디엔 단위의 수첨 율(%)	43	25	10	무반응	무반응
반응 120분 후 부타디엔 단위의 수 첨율(%)	45	26	11	무반응	무반응
반응 180분 후 부타디엔 단위의 수 첨율(%)	45	26	11	무반응	무반응
스티렌 단위의 수첨율(%)	<1	<1	<1	무반응	무반응

<73> 실시예 6~9

<74> 주촉매로 비스시클로펜타디에닐티타늄디클로라이드를 사용한 것 외에는 상기 실시예와 동일한 방법으로 수첨반응을 실시하였다. 그 결과를 다음 표 3에 나타내었다.

<75>

【표 3】

실시예	6	7	8	9
중합체	4	5	6	7
LiH	제조예 1			
주촉매	비스시클로펜타디엔티타늄디클로라이드			
반응 60분 후 부타디엔 단위의 수첨율(%)	99	98	98	98
스티렌 단위의 수첨율(%)	<1	<1	<1	<1

<76> 실시예 10~13

<77> 상기 제조예 1에서 얻어진 리튬하이드라이드를 LiH/Ti 몰비가 각각 4, 10, 15, 30 이 되도록 한 것 외에는 상기 실시예와 동일한 방법으로 수첨반응을 실시하였다. 그 결과를 다음 표 4에 나타내었다.

<78> 【표 4】

실시예	10	11	12	13
중합체	제조예 4			
LiH/Ti 몰비	4	10	15	30
LiH	제조예 1			
주촉매	비스시클로펜타디엔티타늄디클로라이드			
부타디엔 단위의 수첨율(%)	93	98	99	99
스티렌 단위의 수첨율(%)	<1	<1	<1	<1

<79> 실시예 14~16: 재현성 테스트

<80> 상기 실시예 6의 반응, 즉 상기 제조예 1에서 얻어진 리튬하이드라이드를 리튬/티타늄 몰비 15/1이 되도록 고정한 후 상기 제조예 4에서 얻어진 중합체에 대해서 수첨반응을 수행하되, 다만 3회 반복하여 실시하였다. 그 결과를 다음 표 5에 나타내었다.

<81> 【표 5】

실시예	6	14	15	16
중합체	제조예 4			
리튬하이드라이드/티타늄 몰비	15			
리튬하이드라이드	제조예 1			
주촉매	비스시클로펜타디엔리튬티타늄디클로라이드			
부타디엔 단위의 수첨율(%)	99	99	99	99
스티렌 단위의 수첨율(%)	<1	<1	<1	<1

【발명의 효과】

<82> 이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명에 따라 고속분사노즐 장착 반응기로부터 입자경을 정밀 제어하여 얻어진 고효성의 리튬하이드라이드를 사용한 중합체의 수첨 공정은 안정적인 수첨반응속도 및 수첨 재현성을 얻을 수 있으며, 기존의 방법인 리빙중합체의 활성말단을 수소로 처리하는 공정에서의 고압 및 고속교반에 따른 비경제성을 해결할 수 있으며, 또한 높은 반응활성을 통해 반응시간 단축 효과를 제공하며, 특히 다양한 분자량을 갖는 공역디엔 중합체의 수첨에서 LiH/Ti 몰비를 정량적으로 조절하여 고효성의 수첨활성을 기대할 수 있다.

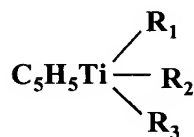
【특허청구범위】

【청구항 1】

탄화수소 용매 중에서 적어도 하나의 공역디엔을 유기 알칼리 금속 중합개시제로 중합 또는 공중합하여 리빙중합체를 생성하고, 리빙중합체의 활성말단을 말단변성체를 첨가하여 실활시킨 후, 적어도 하나의 다음 화학식 1로 표시되는 유기티타늄 화합물과 리튬하이드라이드를 사용하여 공역디엔 중합체를 선택적으로 수소화하는 고분자의 수첨 공정에 있어서,

상기 리튬하이드라이드는 고속분사 노즐 장착 반응기로부터 입자경을 정밀 제어하여 얻어진 고효성 리튬하이드라이드를 사용하는 것을 특징으로 하는 고분자의 수첨공정.

화학식 1



상기 식에서 R₁은 시클로펜타디에닐기, C₁~C₈ 알콕시기, C₆~C₂₀ 아릴옥시기, 할로젠기로 구성된 군으로부터 선택된 것이며, R₂ 및 R₃은 서로 같거나 다른 것으로, 할로젠기, C₁~C₈ 알킬기 및 알콕시기, C₆~C₂₀ 아릴알킬 및 아릴옥시기, C₇~C₂₀ 알콕시아릴, 카르보닐기로 구성된 군으로부터 선택된 것이다.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 입자경을 정밀 제어하여 얻어진 고효성의 리튬하이드라이드는 고속분사노즐이 장착된 반응기에서 알킬 리튬 용액을 고속분사노즐을 통해 분사하여 기

체 상태의 수소와 반응시켜 제조하는 것으로, 입자경 수 나노미터에서 2,000나노미터 이내인 것을 특징으로 하는 공역디엔 고분자의 수첨공정.

【청구항 3】

제 2 항에 있어서, 입자경을 정밀 제어하여 얻어진 고효성의 리튬하이드라이드는 입자경이 수 나노미터에서 500나노미터 이내인 것을 특징으로 하는 공역디엔 고분자의 수첨공정.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 유기 알칼리 금속 중합개시제는 유기리튬 화합물인 것을 특징으로 하는 공역디엔 고분자의 수첨공정.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서, 탄화수소 용매는 n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄 등의 지방족 탄화수소류; 시클로헥산, 시클로헵탄과 같은 지방족 고리 탄화수소류; 디에틸에테르, 테트라하이드로퓨란과 같은 에테르류; 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠과 같은 방향족 탄화수소 중에서 선택된 것을 사용하는 것을 특징으로 하는 공역디엔 고분자의 수첨공정.

【청구항 6】

제 1 항에 있어서, 화학식 1로 표시되는 유기티타늄 화합물은 모노시클로펜타디에닐티타늄(2,6-디-*t*-부틸-4-메틸페녹시)디클로라이드 또는 비스시클로펜타디에닐티타늄디클로라이드인 것을 특징으로 하는 공역디엔 고분자의 수첨공정.

【청구항 7】

제 1 항에 있어서, 공역디엔은 이소프렌 또는 부타디엔인 것을 특징으로 하는 고분자의 수첨공정.